

第6回SPring-8先端利用技術ワークショップ/AichiSRシンクロトロン光利用者研究会  
産業界におけるAichiSRとSPring-8の相補的活用

# 水素添加反応下での担持金属触媒の *in-situ* XAFS評価

株式会社 東レリサーチセンター

表面科学研究部

国須 正洋

# 目次

---

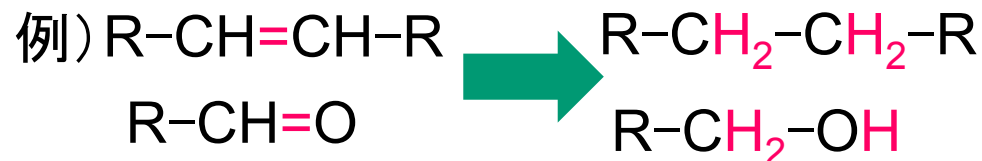
- 背景
  - 水素添加反応による有機化合物合成
  - 水素添加反応と触媒
  - 酸化グラフェン
  - Pd/酸化グラフェンを用いた触媒反応
- 研究目的
- 実験手法(XAFS), 試料, 実験条件
- 実験結果
  - 液体下 *in-situ* XAFS (Pd *K*端 XANES, EXAFS)
  - (液体なし) *in-situ* XAFS (Pd *K*端 XANES)
  - TEM (粒子サイズ評価)
  - XPS (C1s)
- 考察およびまとめ
- 謝辞
- 最後に ～放射光を用いた触媒評価について～

# 水素添加反応による有機化合物合成

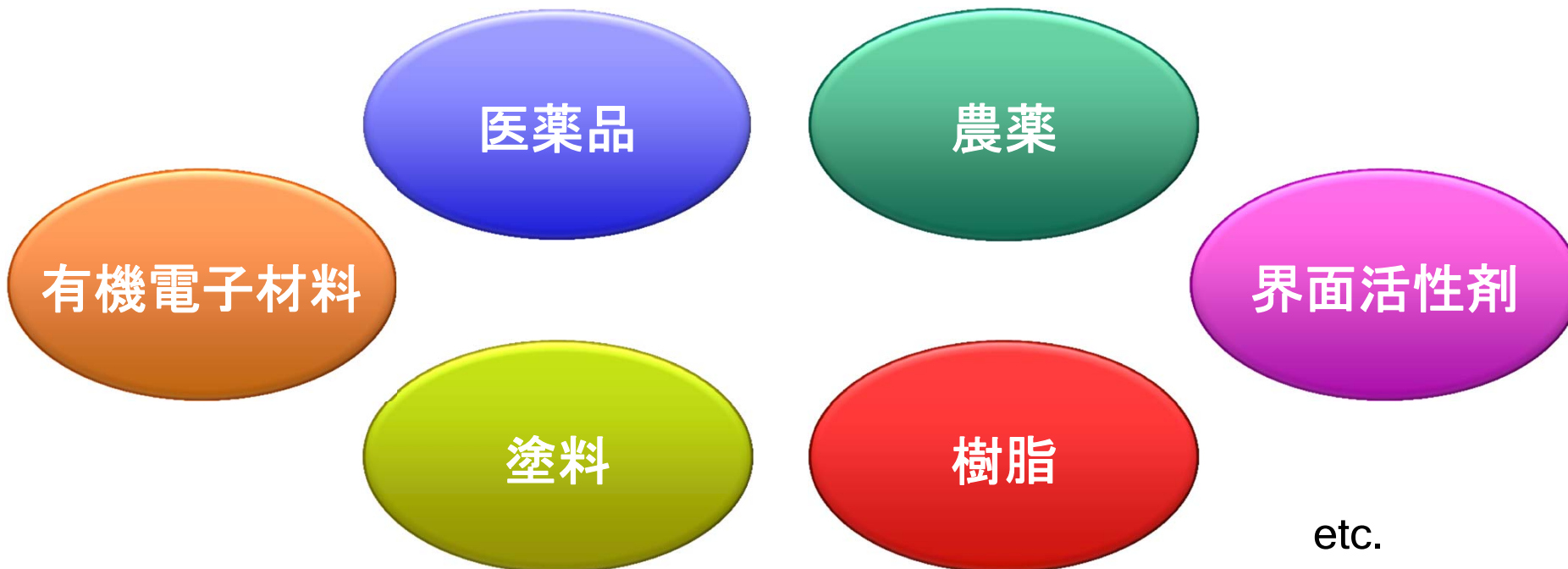
## 水素添加反応

有機化合物に水素原子を  
付加する還元反応

高付加価値を有する  
様々な有機化合物を合成

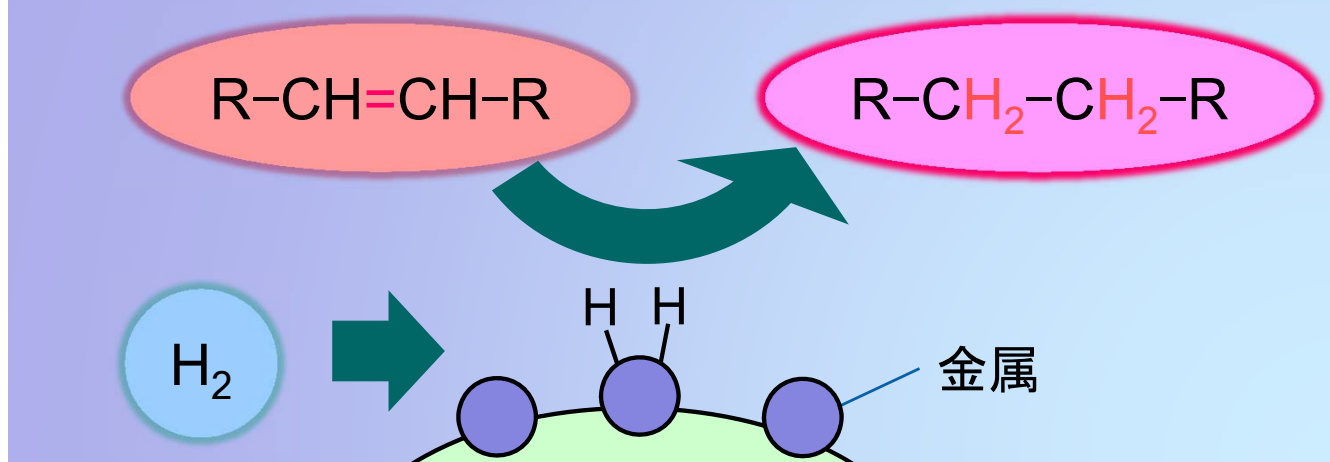


特定の不飽和結合を還元  
選択的な反応制御により多様な生成物



# 水素添加反応と触媒

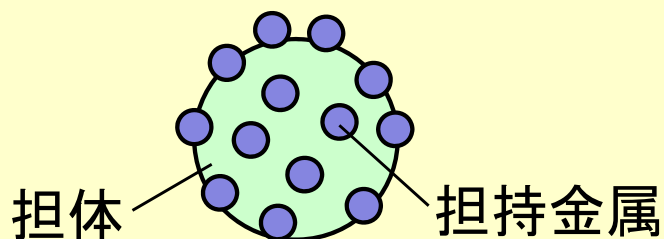
水素添加反応(溶媒下での反応)



金属元素を含む  
錯体触媒や  
担持触媒により水素添加

製品のさらなる高品質化・低コスト化のため、  
高収率・高選択性を有する触媒材料の開発が進められている

## 金属担持触媒



担体: 活性炭, アルミナ, シリカ...

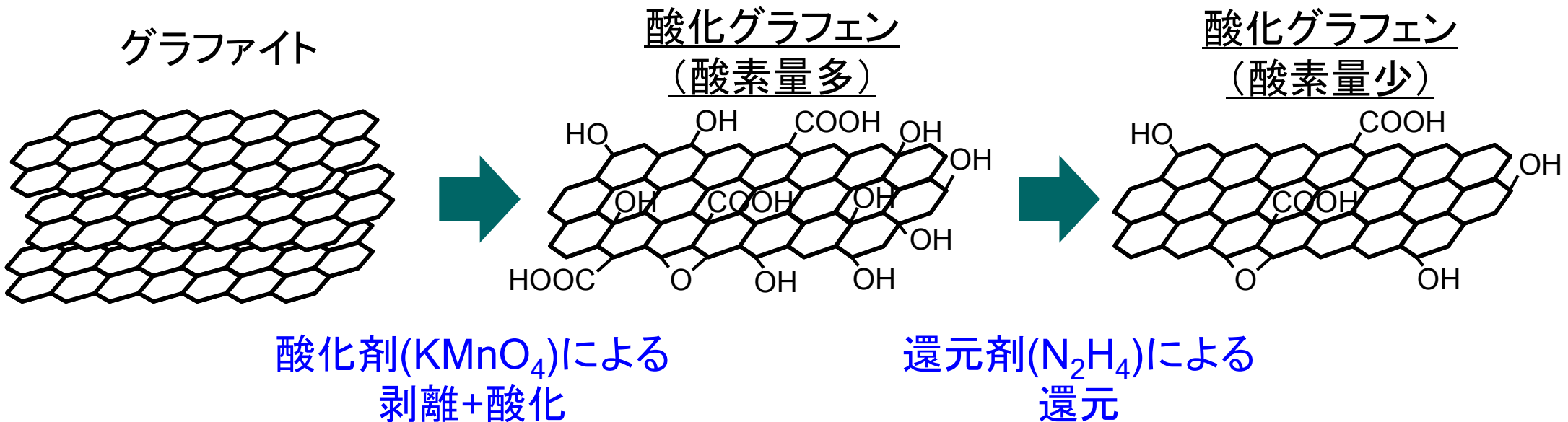
担持金属: パラジウム, 白金, ロジウム, ニッケル...

金属粒子の表面積を高い状態で保持  
分離・回収・再利用が容易

# 酸化グラフェン

## 酸化グラフェン (Graphene Oxide / GO)

- ベンゼン環がつながった2次元構造(グラフェン)が官能基などを含有
- グラファイトの機械的もしくは化学的剥離により作製  
→ 製造コストが安価
- 理論比表面積が高い → 触媒担体として有望

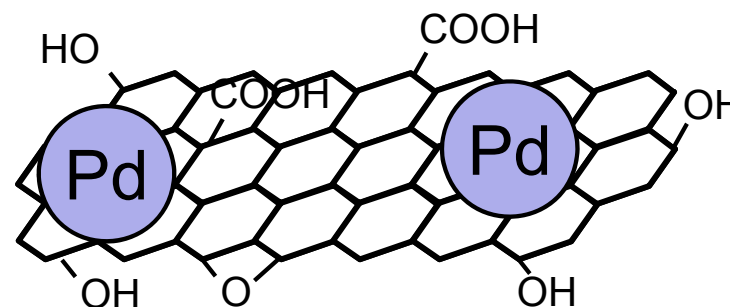


# Pd/GOを用いた水素添加反応

Pd担持酸化グラフェン(Pd/GO)

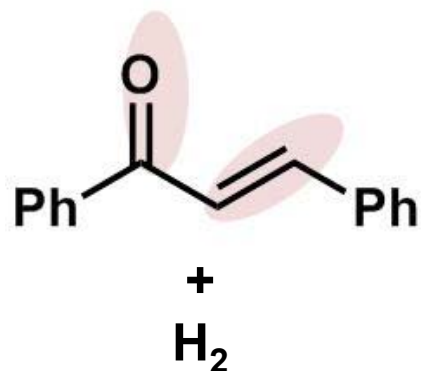
担体: 酸化グラフェン

担持金属: Pd

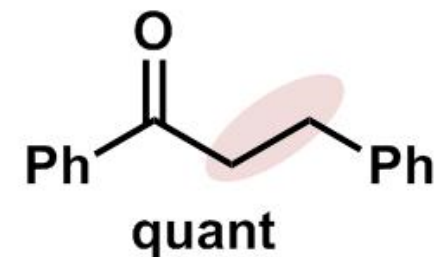


Pd/GO (Pd: 1 mol%), H<sub>2</sub> (1 atm), EtOH, rt, 12 h

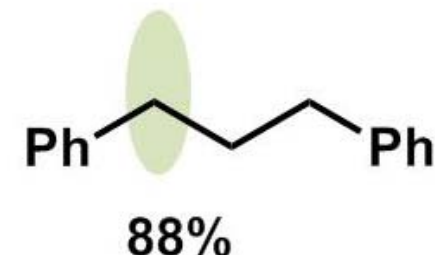
カルコン(kalcone)



GO酸素含有量:50wt%  
(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>還元なし)



GO酸素含有量:10wt%  
(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>還元あり)



GOの酸化度により生成物の選択性を制御  
その要因は？学術的にも興味深い系

# 研究目的および試料

## 目的

Pd/GO触媒の系をモデルケースとし、金属触媒の化学状態や担体との相互作用に着目。

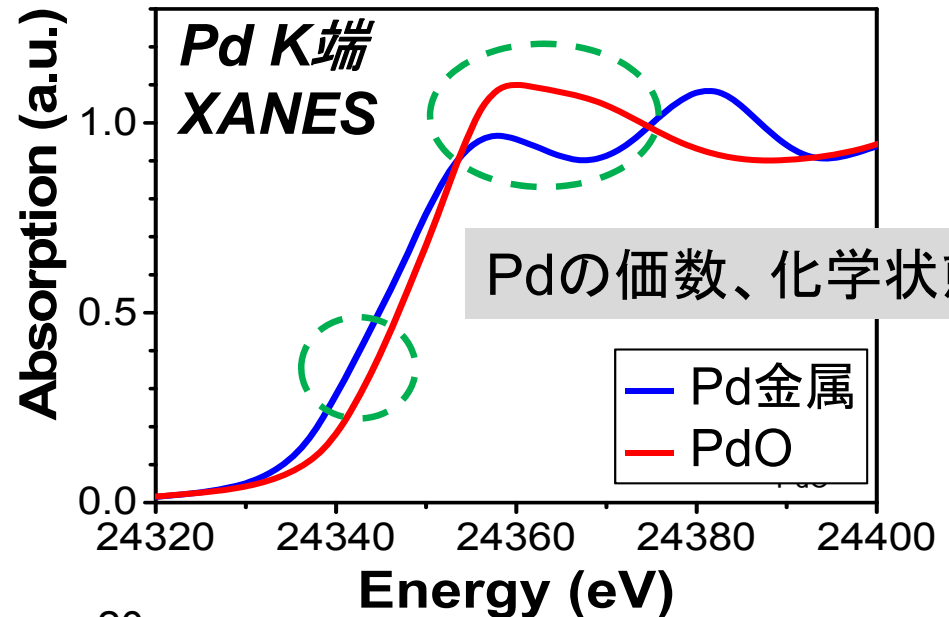
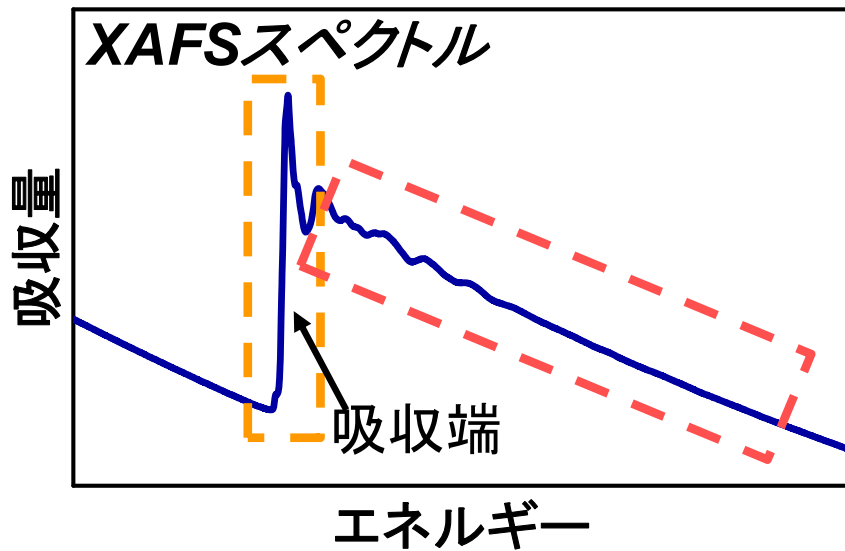
Pd K端in-situ XAFS評価により、触媒の反応メカニズムや反応特性の差異に関する知見を得る。

## 試料

- Pd / GO触媒(酸素含有量10wt%) + エタノール水溶液
  - Pd / GO触媒(酸素含有量50wt%) + エタノール水溶液
- 水素添加反応により生成物が異なる触媒を比較

試料ご提供:岡山大学 仁科勇太准教授

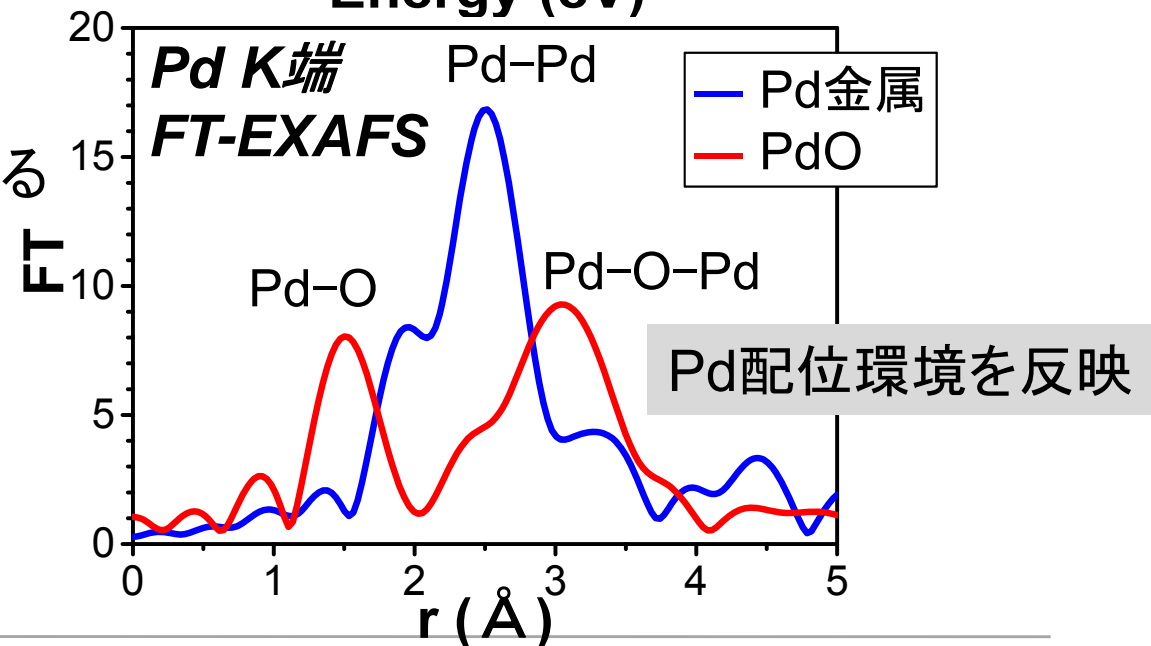
# XAFS分析



## XAFSの特長

- ・ 注目元素ごとの情報を得ることができる
- ・ 固体, 液体問わず評価可能
- ・ 高感度 (検出下限は100ppm程度)
- ・ 放射光施設での評価が必要

反応前後もしくは反応中の  
触媒の状態, 構造の評価に有用



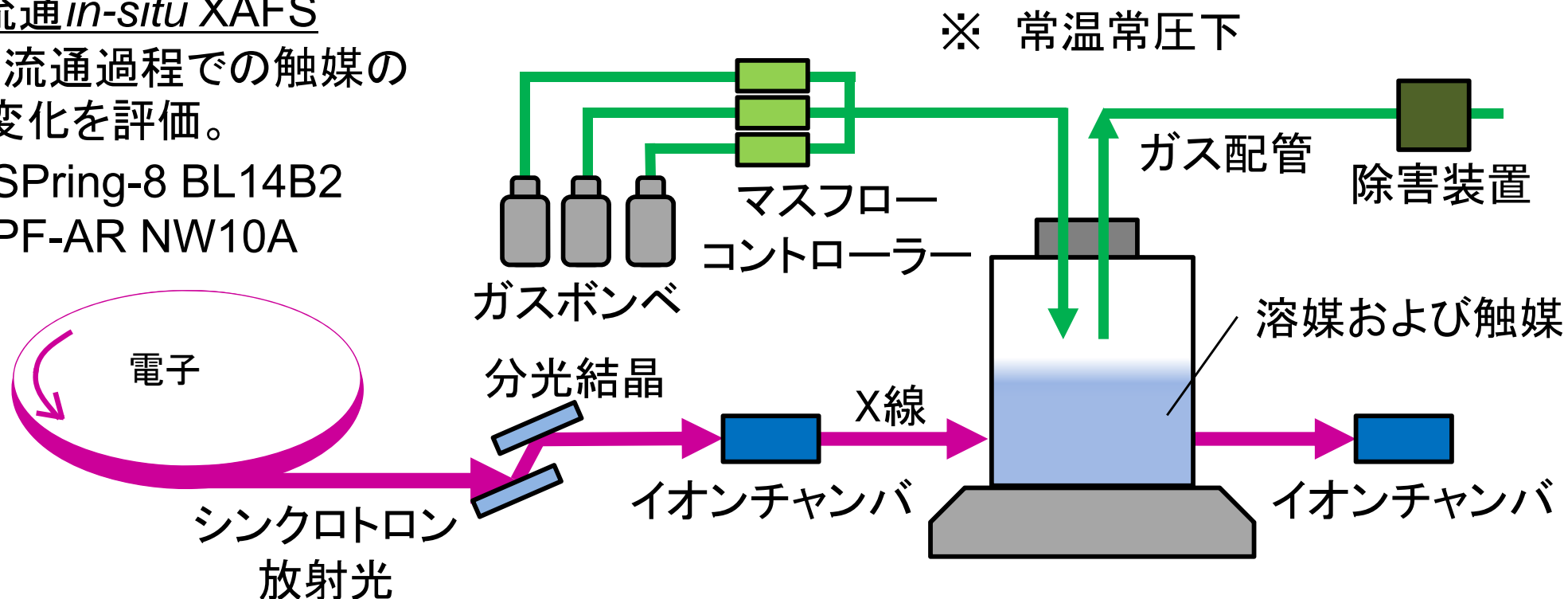


# 実験条件 / 溶媒下での *in-situ* XAFS

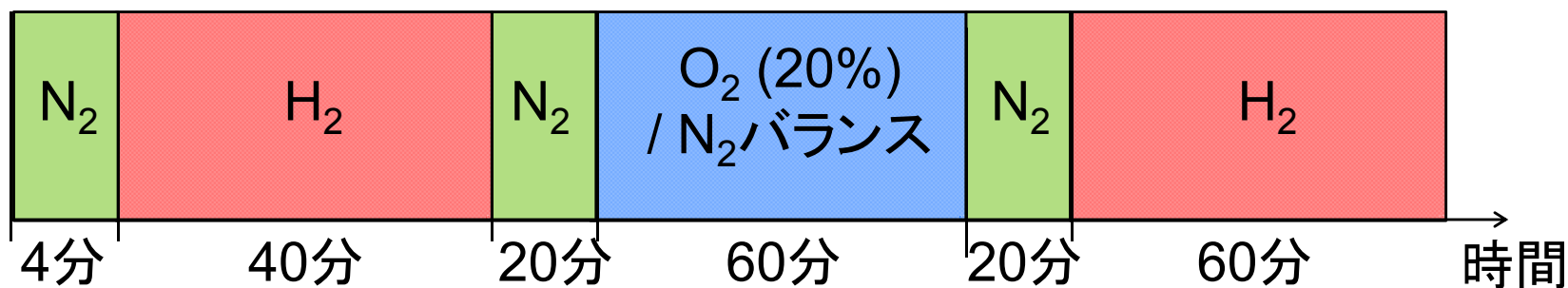
## ガス流通 *in-situ* XAFS

ガス流通過程での触媒の状態変化を評価。

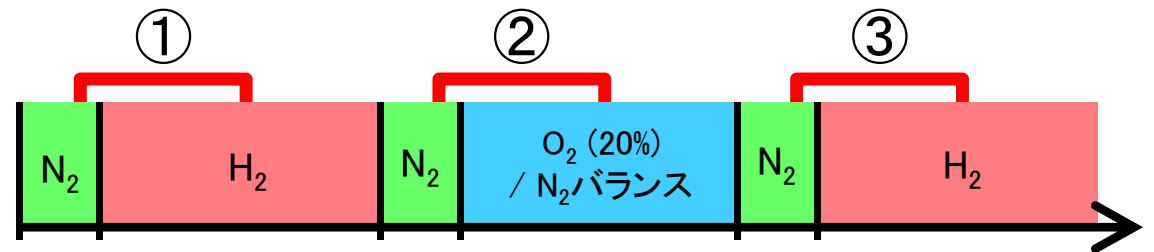
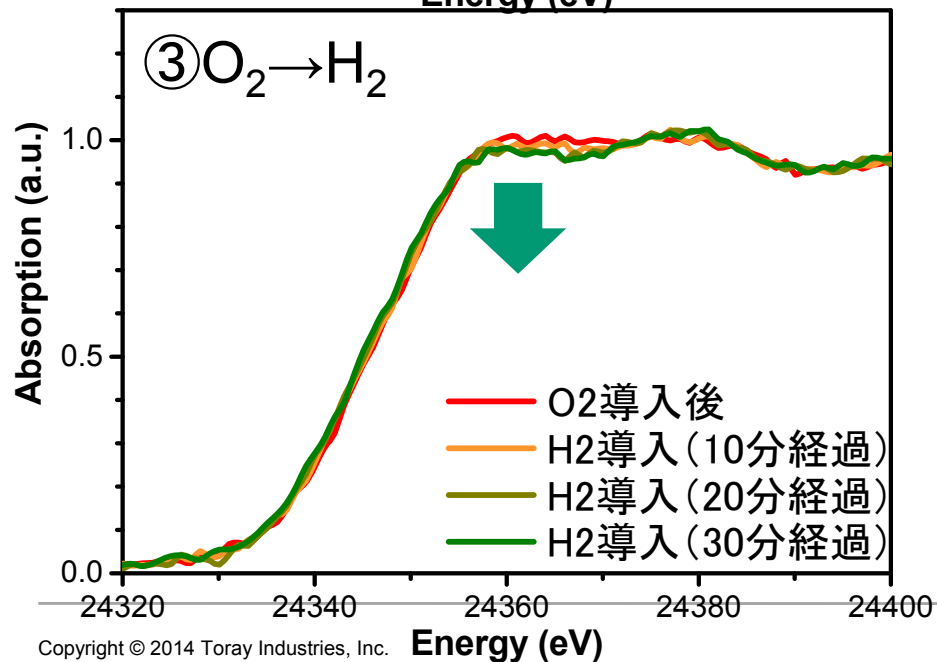
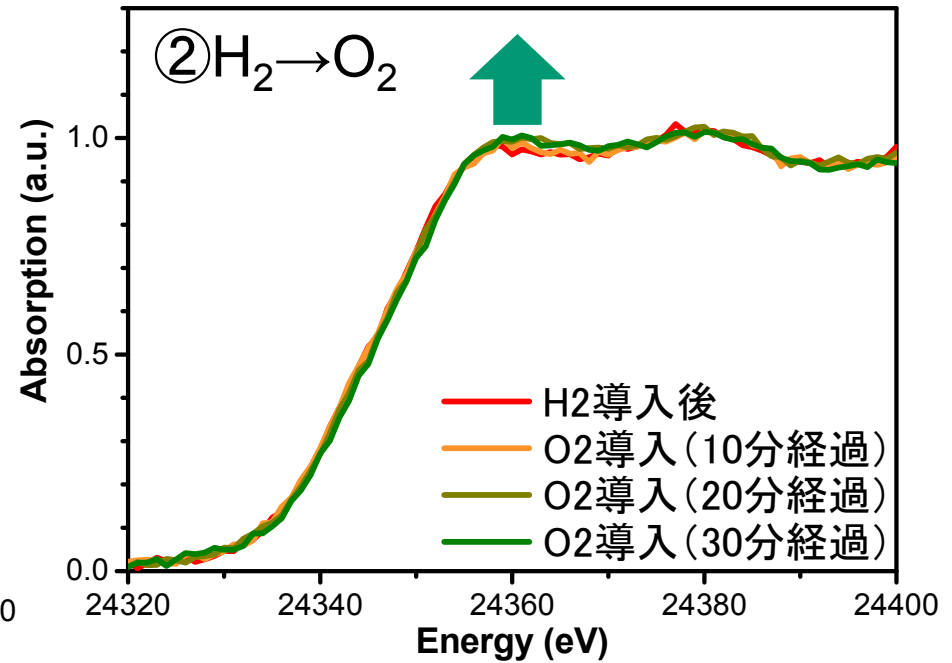
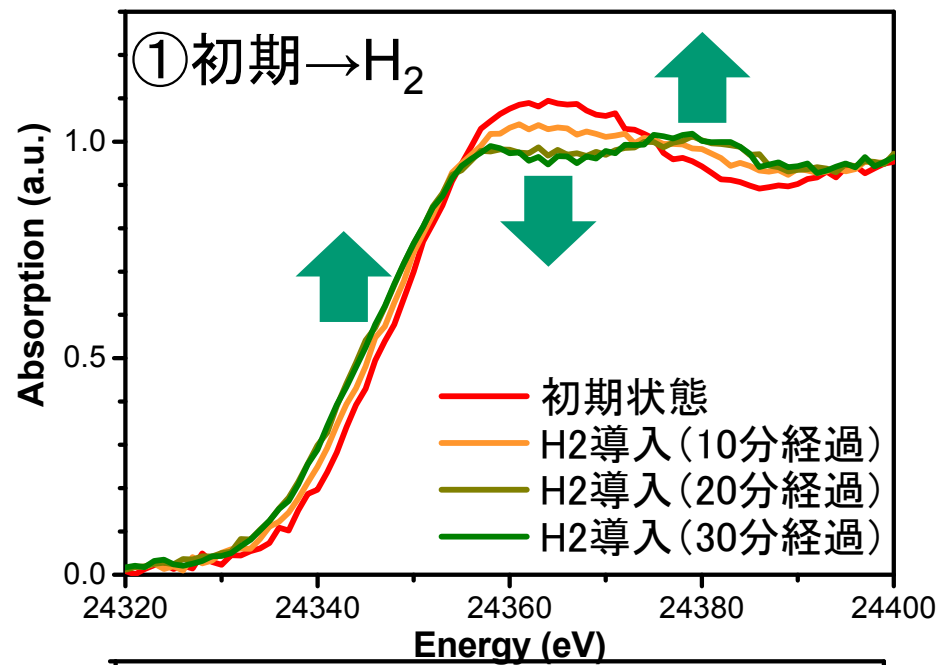
- SPring-8 BL14B2
- PF-AR NW10A



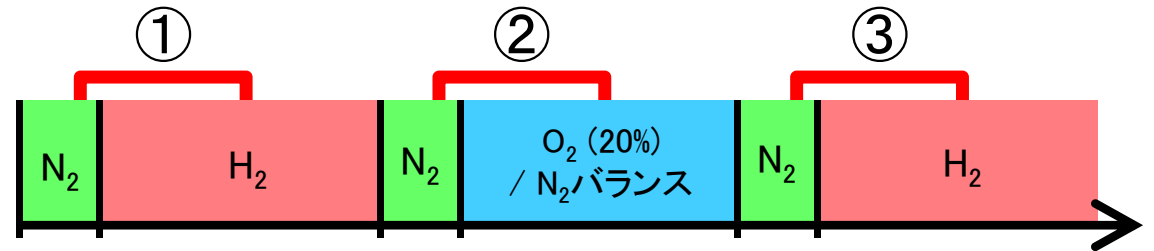
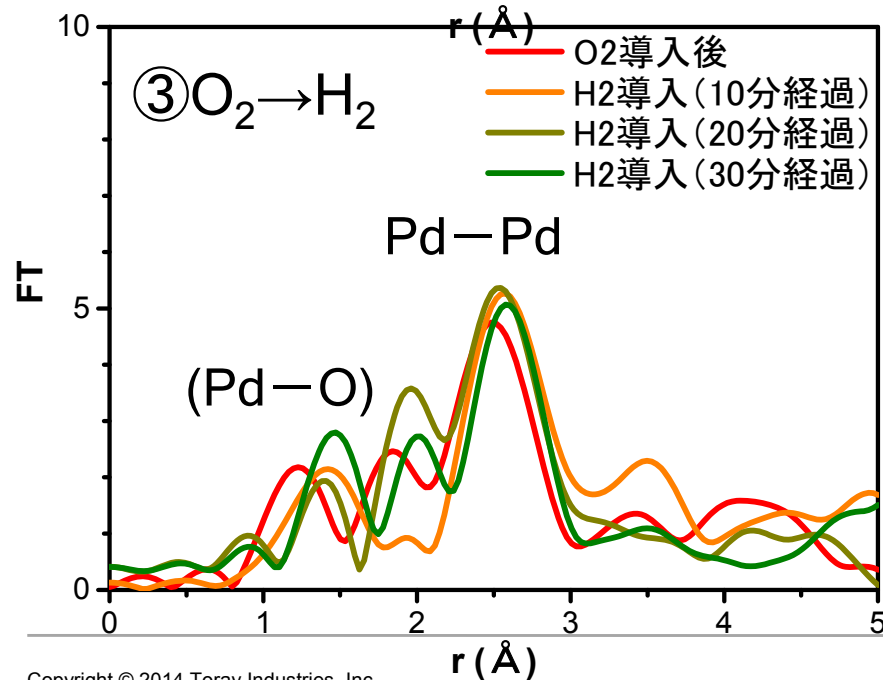
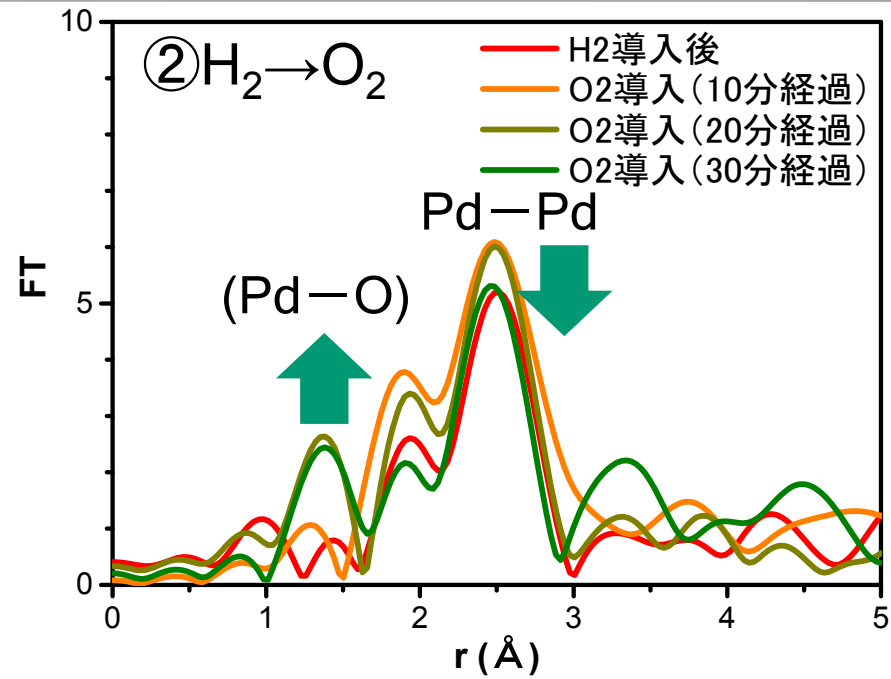
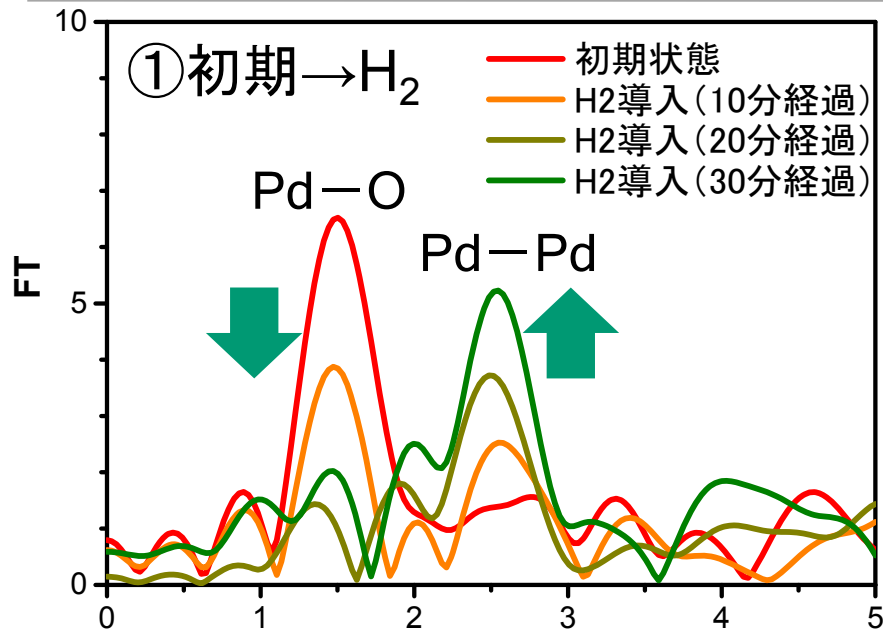
ガス流通  
実験条件



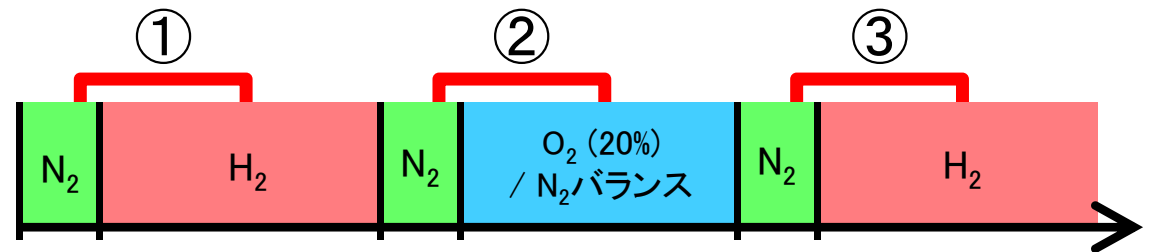
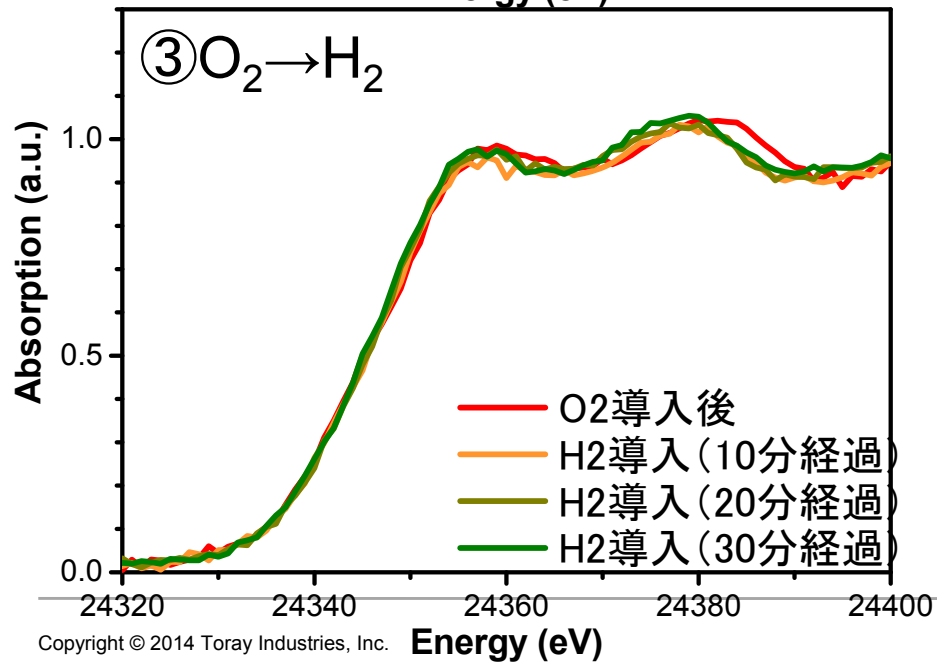
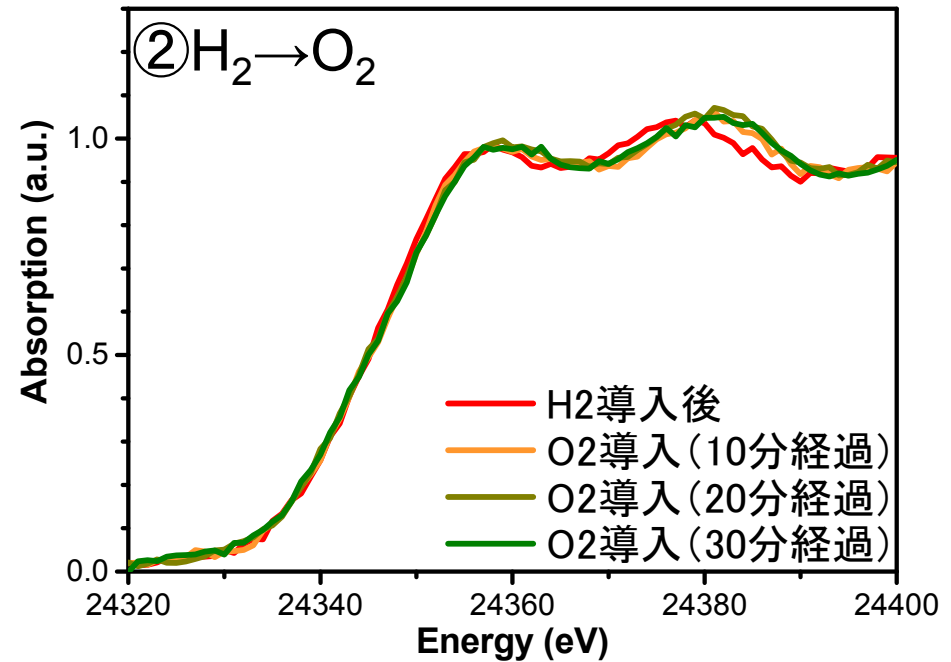
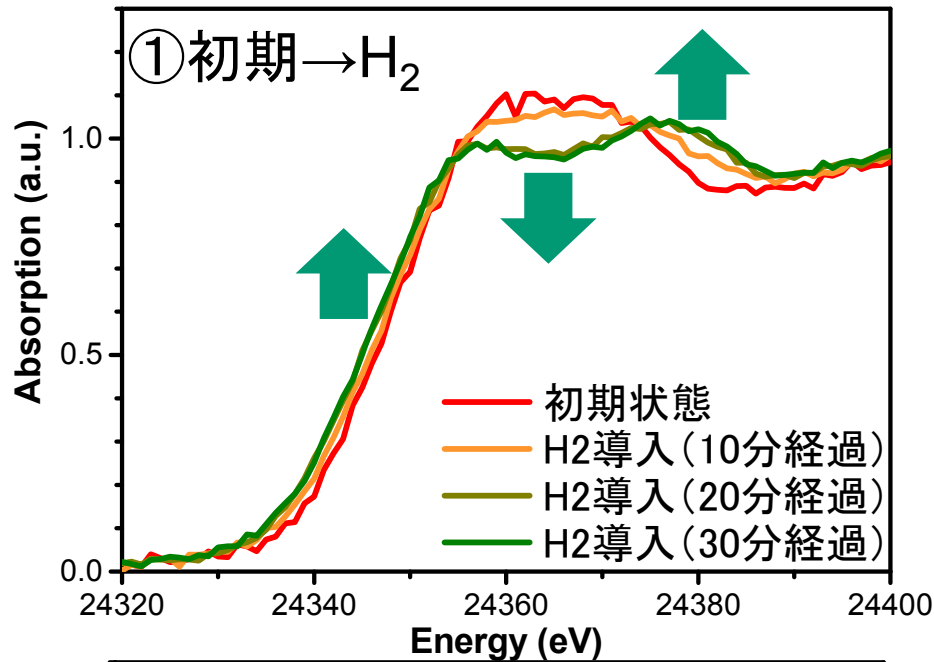
# Pd K端 XANES (Pd/GO 0:10wt%)



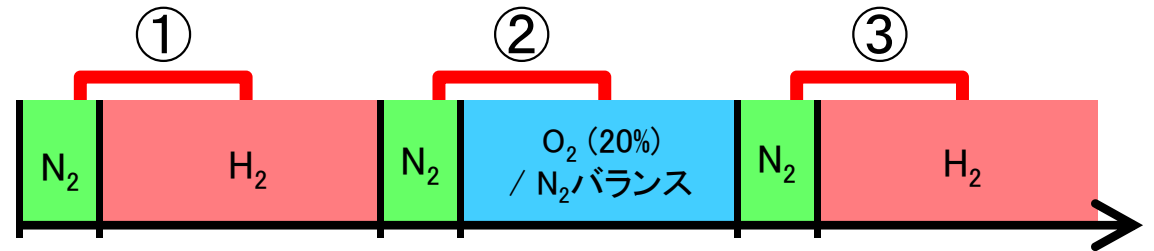
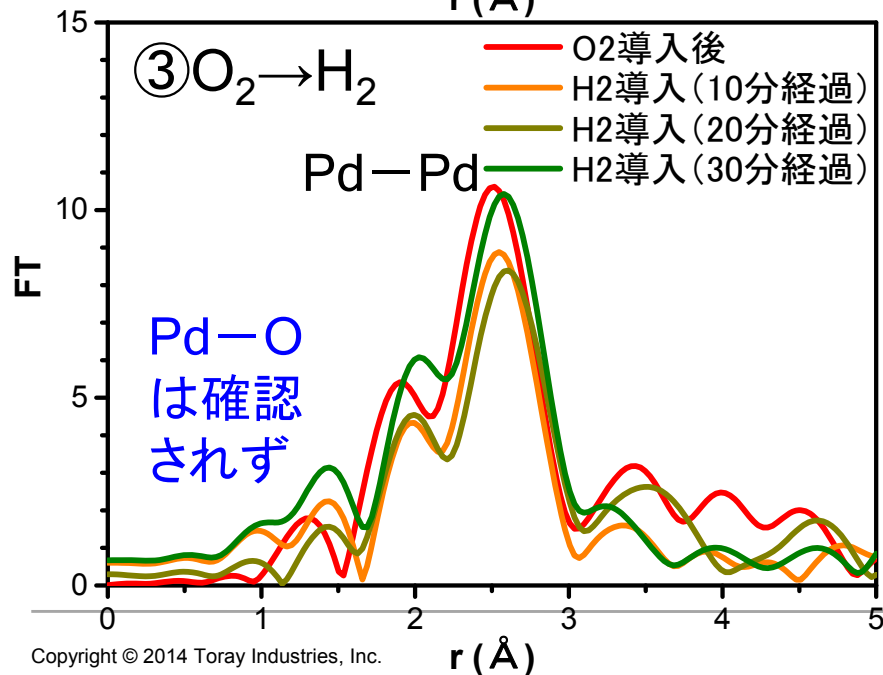
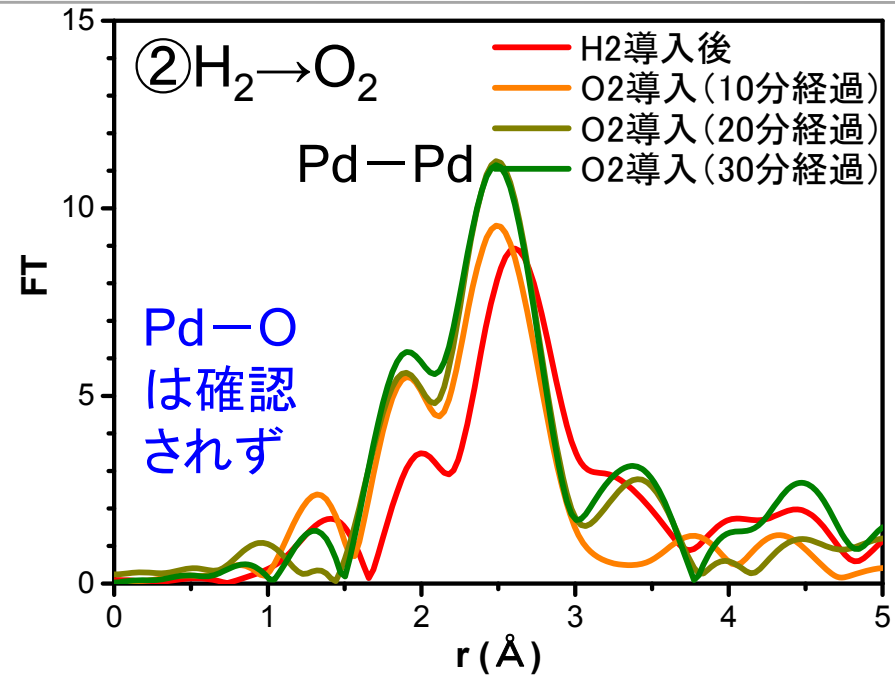
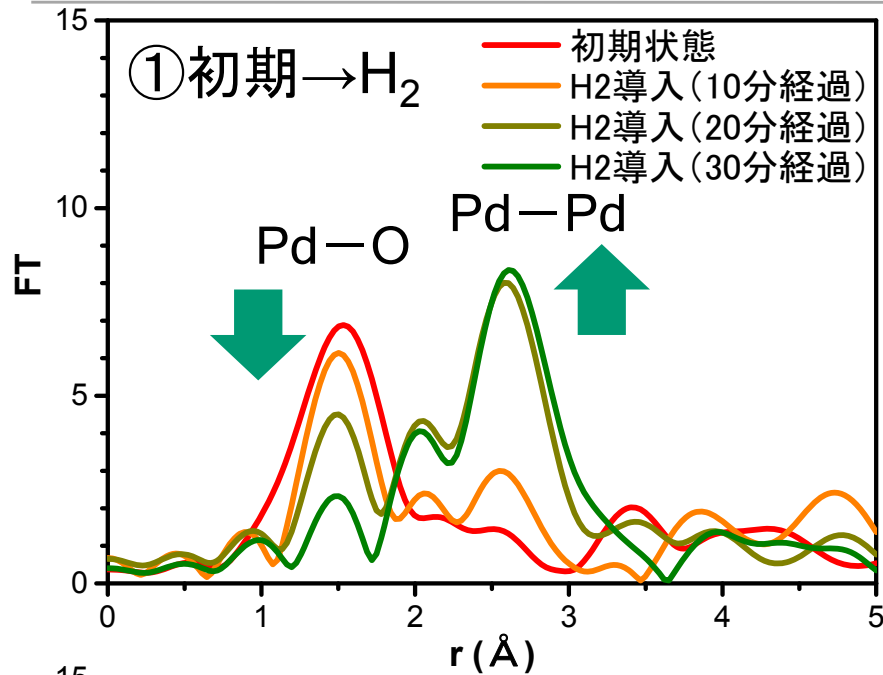
# Pd K端 FT-EXAFS (Pd/GO 0:10wt%)



# Pd K端 XANES (Pd/GO 0:50wt%)

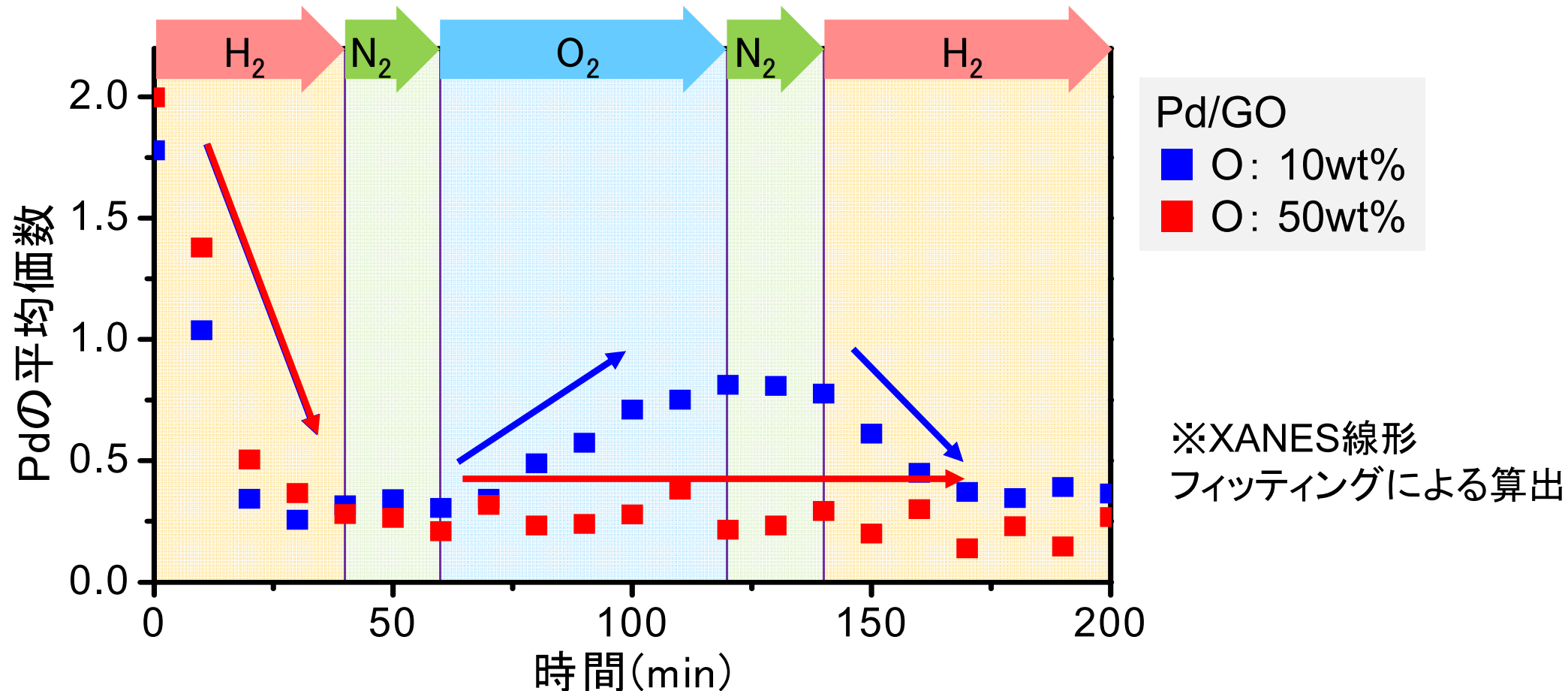


# Pd K端 FT-EXAFS (Pd/GO 0:50wt%)



# 液体下 *in-situ* XAFS結果 – Pd価数変化–

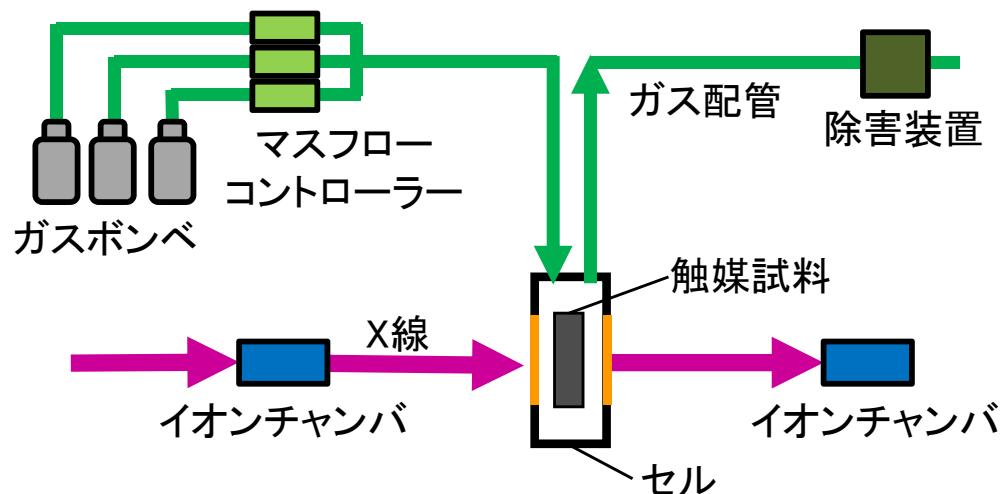
XANESスペクトルをもとに価数の時間変化をグラフ化



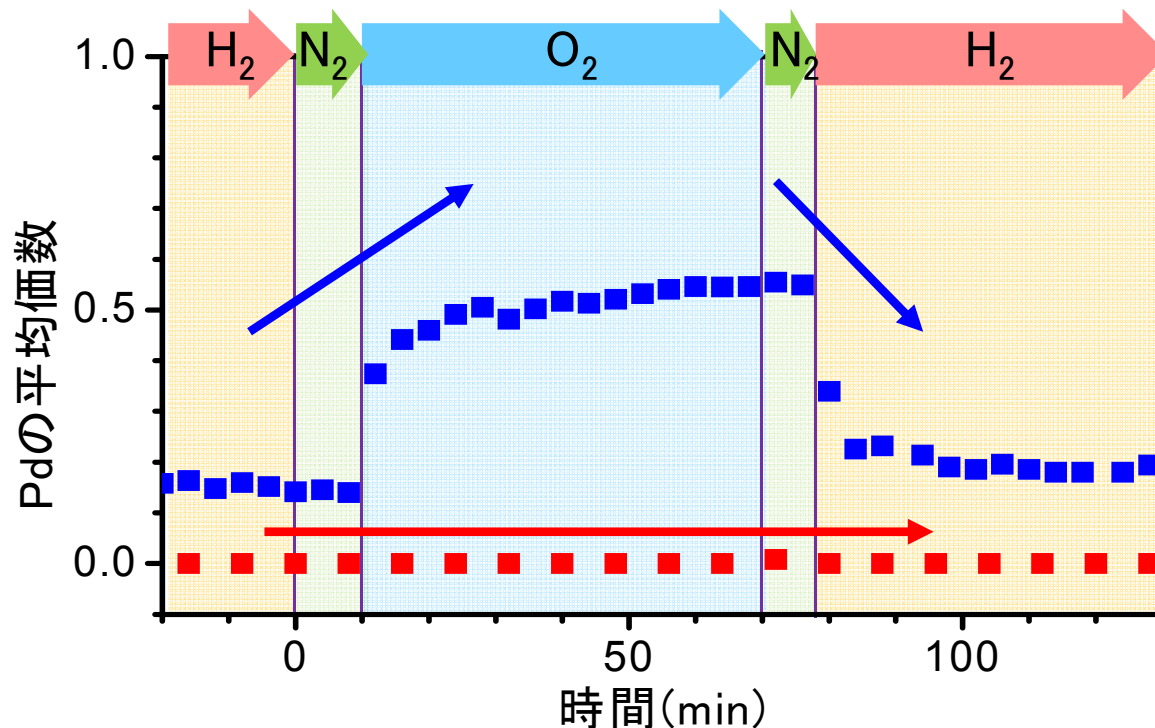
酸素含有量でPdの「価数の変わり易さ」が異なる



# Pd/GO *in-situ* XAFS – 溶媒なし –



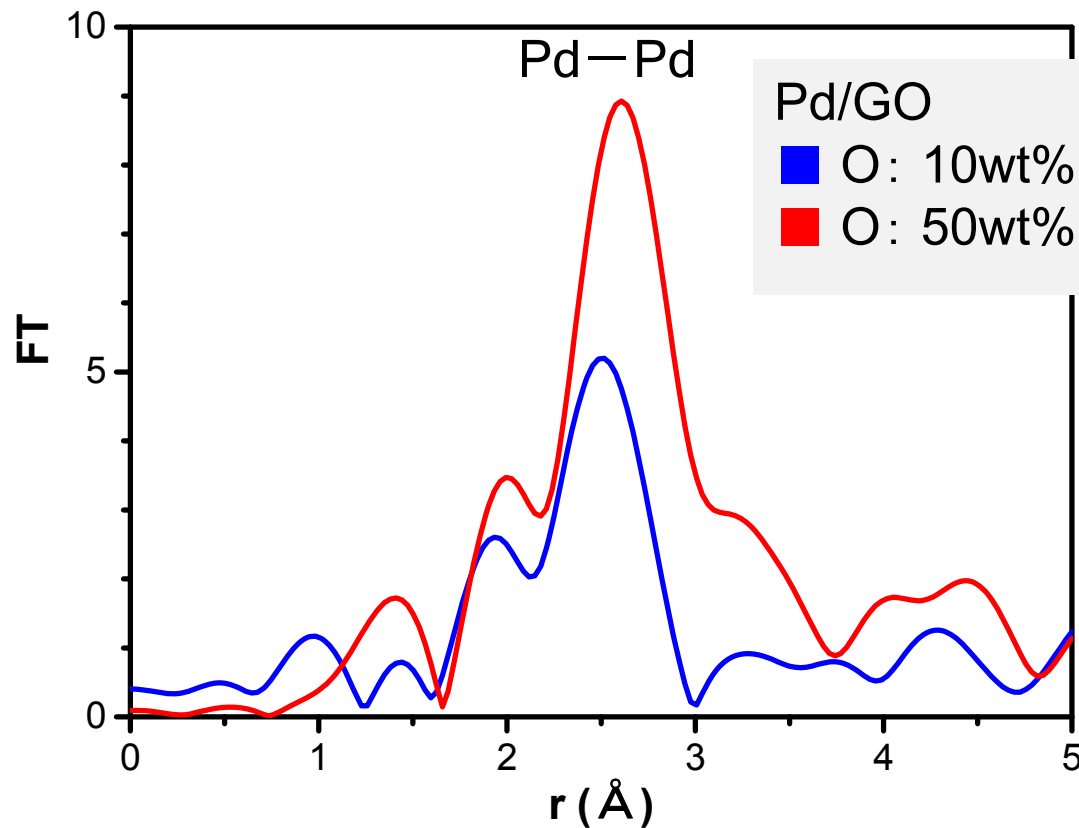
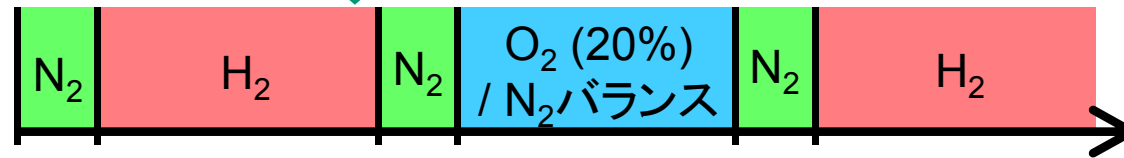
触媒粉末のみ(溶媒なし)での確認実験  
溶媒がない分、S/N比向上



Pd/GO  
■ O: 10wt%  
■ O: 50wt%

触媒粉末のみでも  
同様の傾向を確認

# FT-EXAFS 試料間比較



FT-EXAFSにおける  
Pd-Pdの強度が異なる

ナノサイズ金属粒子の場合、  
強度がサイズを反映

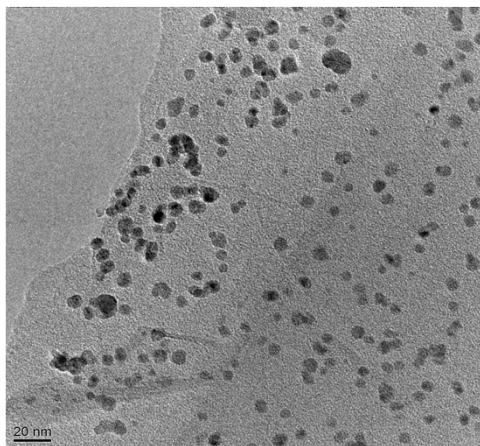


Pd金属粒子サイズが  
10wt% < 50wt% の傾向

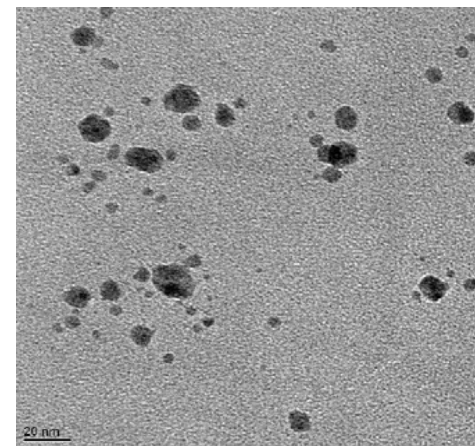


# 水素処理後Pd粒子のサイズ分布(TEM)

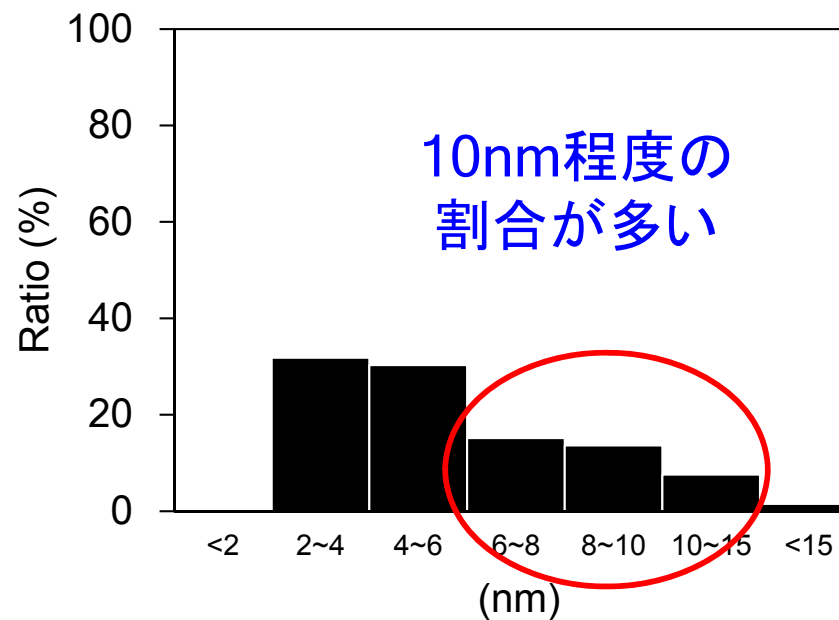
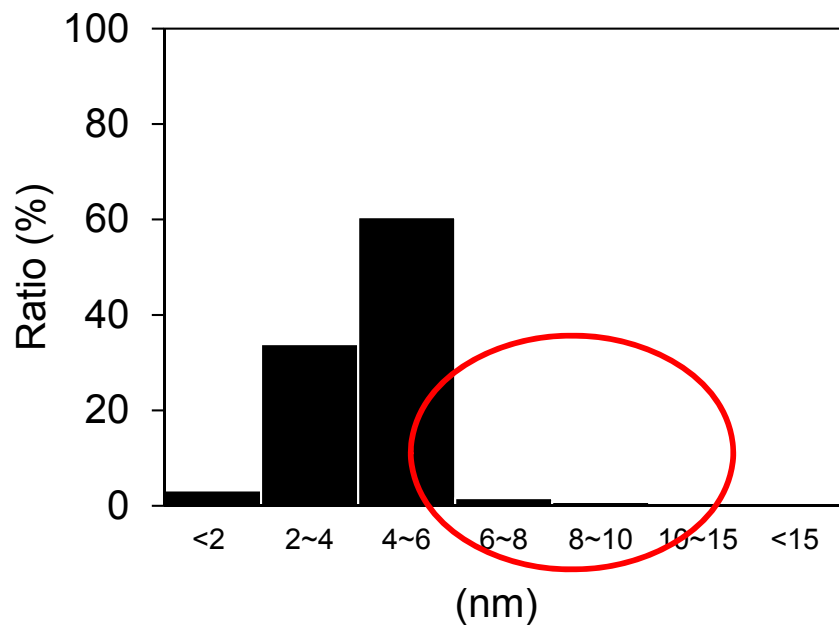
O:10wt%



O:50wt%

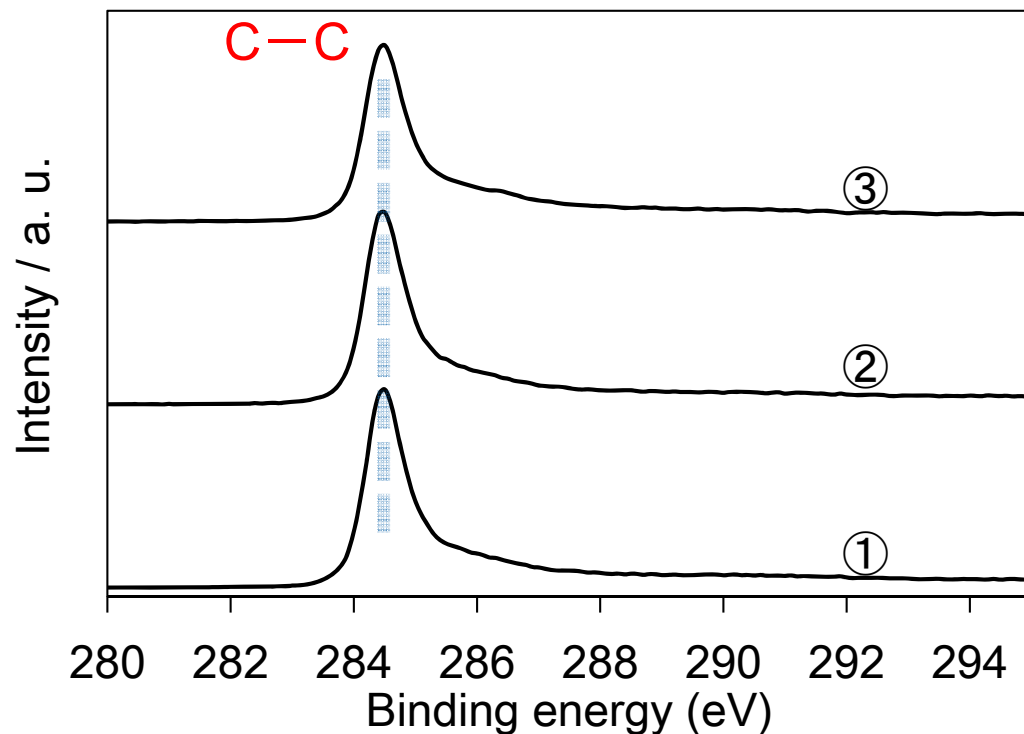


※ガス処理後の回収試料を評価

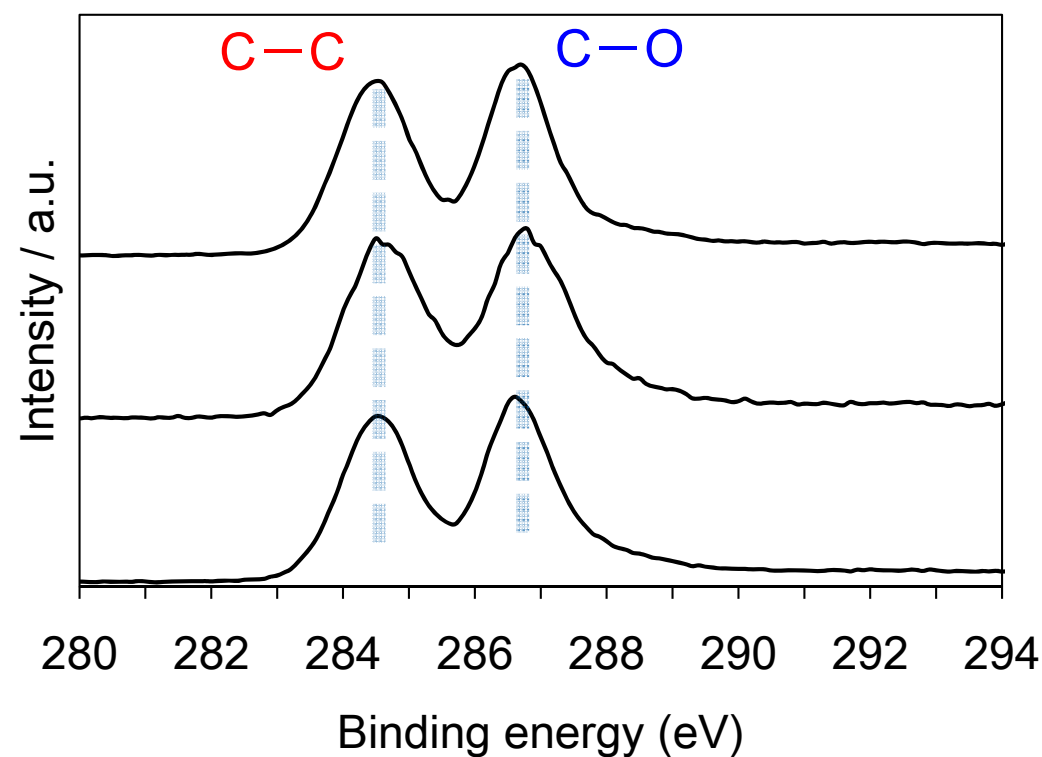


# 担体の状態評価 XPS (C1s領域)

O:10wt%



O:50wt%



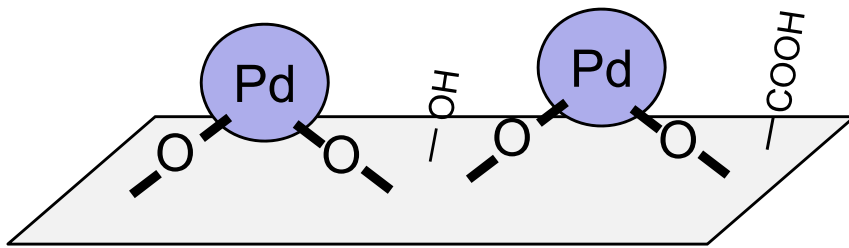
- ①・・・水素処理前
- ②・・・水素処理(30 min)後
- ③・・・水素処理(30 min)のち酸素処理(60 min)後

担体側の構造は水素/酸素ガスの処理過程で変化は認められない。

# 考察

## Pd/GO(O:10wt%)

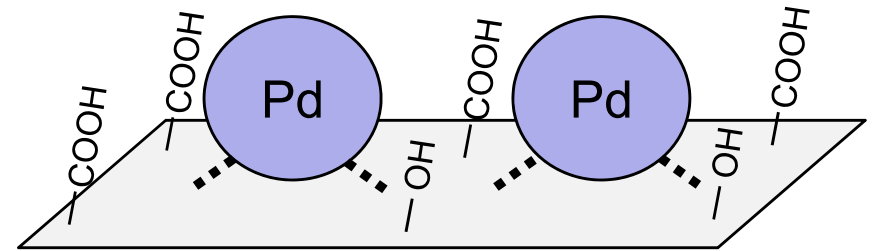
- Pd<sup>2+</sup>成分が一時生成
- 粒子サイズ小



酸素官能基などの終端量少ない  
→ Pd粒子と担体との結合が強く  
Pd酸化状態が安定となる可能性

## Pd/GO(O:50wt%)

- 常時Pd<sup>0</sup>成分
- 粒子サイズ大



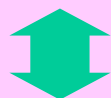
酸素官能基などの終端量多い  
→ Pd粒子と担体との結合が弱く  
Pd金属状態が安定となる可能性

## 反応特性の違いの要因

- ・立体障害の有無 10%の方が少ない → 完全な還元可能
- ・Pdの化学状態 10%で担体酸素との相互作用 → Pd<sup>δ+</sup>の可能性  
解離吸着したH原子を手放しやすい → 反応性高い可能性

# まとめ

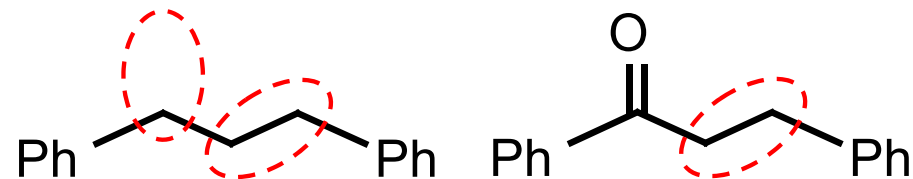
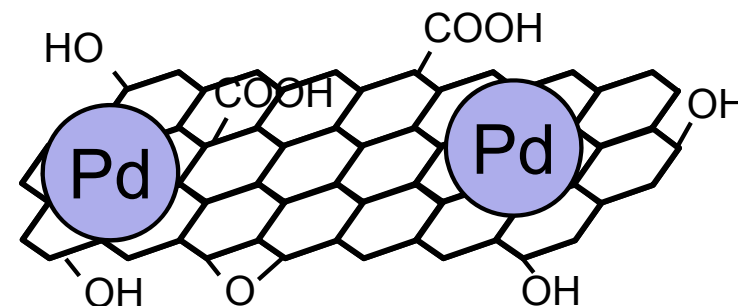
酸化グラフェン(担体)の酸素含有量



Pd(担持金属)における「化学状態の安定性」  
「粒子サイズ」の違い



生成物の選択性



グラフェンの酸化度は、触媒活性種であるPdの酸化還元挙動を制御していると考えられ、これらが、溶媒下での水素添加反応の生成物の選択性を制御している要因となっていると考えられた。

# 謝辞

---

岡山大学 仁科勇太准教授, 森本直樹様  
共同研究(試料ご提供など)

JASRI 本間徹生博士, 大淵博宣博士  
放射光実験(SPring-8 / 2015A1719)

高エネ研 木村正雄教授, 阿部仁准教授  
仁谷浩明助教, 丹羽尉博博士  
放射光実験(高エネ研 / 共同研究)

(株)東レリサーチセンター 八尋惇平, 藤田学, 辻淳一